



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :</b>  <b>C23C 16/50, D06M 10/10</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 92/03591</b>  <b>(43) Date de publication internationale:</b> <b>5 mars 1992 (05.03.92)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/EP91/01488 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 31 juillet 1991 (31.07.91) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 90870131.1 22 août 1990 (22.08.90) EP <b>(34) Pays pour lesquels la demande régionale ou internationale a été déposée:</b> AT etc. <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> SOMMER SOCIÉTÉ ANONYME [FR/FR]; 29, avenue des Champs-Pierreux, F-92022 Nanterre Cédex (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) :</b> CALLEBERT, Franck [FR/FR]; 17, place Philippe-Lebon, F-59000 Lille (FR). DUPRET, Christian [FR/FR]; 39, rue Georges-Clémenceau, F-59110 La Madeleine (FR). DESSAUX, Odile [FR/FR]; 84, rue des Stations, F-59800 Lille (FR). GOUDMAND, Pierre [FR/FR]; 2/53 Rés. Citeaux, Parc S.-Maur, F-59800 Lille (FR).	<b>(74) Mandataire:</b> VAN MALDEREN, Michel; Office van Malderen, 22/43, avenue J.-S.-Bach, B-1080 Bruxelles (BE). <b>(81) Etats désignés:</b> AT (brevet européen), AU, BB, BE (brevet européen), BF (brevet OAPI), BG, BJ (brevet OAPI), BR, CA, CF (brevet OAPI), CG (brevet OAPI), CH (brevet européen), CI (brevet OAPI), CM (brevet OAPI), CS, DE (modèle d'utilité), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FI, FR (brevet européen), GA (brevet OAPI), GB (brevet européen), GN (brevet OAPI), GR (brevet européen), HU, IT (brevet européen), JP, KP, KR, LK, LU (brevet européen), MC, MG, ML (brevet OAPI), MN, MR (brevet OAPI), MW, NL (brevet européen), NO, PL, RO, SD, SE (brevet européen), SN (brevet OAPI), SU*, TD (brevet OAPI), TG (brevet OAPI), US. <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	

**(54) Title:** TEXTILE FIBER TREATMENT, DEVICES THEREFORE AS WELL AS PRODUCTS OBTAINED WITH THE PROCESS

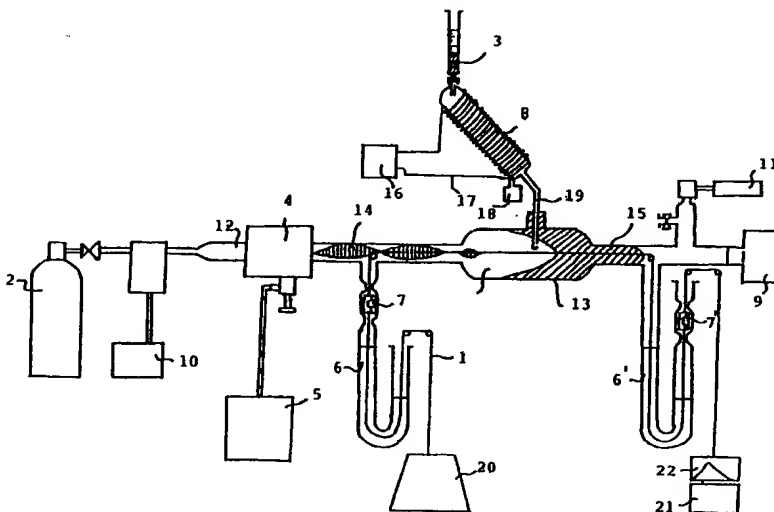
**(54) Titre:** TRAITEMENT DE FIBRES TEXTILES, DISPOSITIFS ET PRODUITS OBTENUS

**(57) Abstract**

A process for the surface treatment of a textile fiber through reacting a monomer or a prepolymer which can take place in a polymerisation process, thus forming a coating on the fiber surface. Polymerisation is induced by passing the fiber (1) in a reactor (13) through a reacting medium consisting in cold flowing plasma (14) and monomer (3) and/or prepolymer. The fiber is preferentially submitted to cold flowing plasma treatment prior to polymerisation so as to increase its tack properties.

**(57) Abrégé**

Procédé de traitement de la surface d'une fibre textile par réaction d'un monomère ou prépolymère pouvant intervenir dans un processus de polymérisation en formant ainsi un gainage à la surface de la fibre. La polymérisation est induite par le passage de la fibre (1) dans un réacteur (13) au travers d'un milieu réactionnel constitué de plasma froid (14) en écoulement et de monomère (3) et/ou de prépolymère. La fibre subit de préférence préalablement à la polymérisation le traitement par plasma froid en écoulement en vue d'augmenter ses propriétés d'adhésion.



\* Voir au verso

# + DESIGNATIONS DE "SU"

Toute désignation de "SU" produit ses effets dans la Fédération de Russie. On ignore encore si une telle désignation produit ses effets dans les autres Etats de l'ancienne Union soviétique .

## UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SU+	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE+	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

5

10      **TRAITEMENT DE FIBRES TEXTILES; DISPOSITIFS ET PRODUITS OBTENUS****Objet de l'invention**

La présente invention concerne le traitement de surface de fibres textiles par un dépôt d'un film obtenu par  
15 polymérisation qui permet de conférer aux fibres notamment des propriétés d'anti-salissures et d'anti-mouillabilité.

La présente invention concerne également le dispositif pour la mise en oeuvre du procédé.

La présente invention concerne finalement les produits obtenus par le procédé, en particulier les fibres  
20 enduites d'un film de gainage obtenu par polymérisation.

**Description de l'art antérieur**

Les techniques d'ennoblissement du textile ont pris une place primordiale dans les opérations de finissage dans  
25 l'industrie des revêtements de sols et/ou de murs. En particulier, ces techniques permettent d'obtenir des propriétés finales intéressantes telles que l'anti-mouillabilité ou l'anti-salissure.

Il est connu d'utiliser pour le finissage de revêtements textiles des sprays de résine fluorée qui permettent  
30 de "gainer" par dépôt de résine les fibres constituant le revêtement textile en leur conférant ainsi un caractère d'anti-mouillabilité.

Néanmoins cette manière de procéder ne donne pas  
35 des résultats très satisfaisants. En effet, ce dépôt par pulvérisation (spray) génère un traitement hétérogène à la surface des fibres.

D'autre part, ce type de gainage supporte mal

l'usure produite par la circulation et possède donc une  
tendance à se fissurer laissant ainsi la possibilité aux  
agents responsables des taches de s'infiltrer entre la couche  
de résine et la fibre, rendant ainsi le revêtement  
5 indétachable.

On connaît également l'utilisation de tannins  
synthétiques (soil release) comme technique d'ennoblissement,  
mais il s'agit de procédés particulièrement lourds à mettre  
en oeuvre.

10 Il a été proposé dans le document EP-A-0 068 775  
(TORAY INDUSTRIES) d'améliorer les propriétés tinctoriales  
d'un tissu en provoquant des irrégularités (cratères) exté-  
rieures des fibres de surface à l'aide d'un plasma froid. Ce  
document n'implique pas l'utilisation d'un monomère et ne  
15 provoque pas l'amélioration des propriétés visées selon la  
présente invention.

Par le document US-A-4 870 030 (MARKUNAS), on  
connaît une technique de production de couches de  
semi-conducteurs sur un substrat à l'aide d'une technique de  
20 décharge délocalisée (remote plasma).

Le procédé n'implique pas de polymérisation d'un  
monomère mais concerne un dépôt de couches minces utilisant  
des précurseurs non-organiques. Le générateur utilisé est un  
générateur RF (radio-fréquence) à 13,56 MHz et le procédé est  
25 discontinu.

Dans IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, Vol. EDL-8, n°  
9, Sep. 1987, pp. 421-424, New-York, U.S.; M.M. MOSLEHI et  
al.: "Formation of MOS gates by rapid thermal/microwave  
remote-plasma multiprocessing", on décrit la technique Remote  
30 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (RPECVD) pour le  
dépôt de films métalliques (tungstène, silicium,...).

Le dépôt est assisté par l'illumination intense  
d'une lampe Tungstène (UV) et par le chauffage important du  
substrat (450 à 1150°C). Il ne s'applique pas à la polyméri-  
35 sation.

L'utilisation de plasmas de décharge pour la poly-  
mérisation a en outre été décrite dans H.V. Boenig,  
Fundamentals in plasma chemistry and technology, technomic

pub. Co. Lancaster-Basel (1988); H. Yasuda, Plasma polymerization, Academic Press, New York (1985); G. Akovali and N. Dilsiz, Polymer Eng. Sci., 30, 485, (1990).

Aucun de ces documents n'apporte de solution au problème à la base de l'invention qui consiste à conférer des propriétés d'anti-salissure ou d'anti-mouillabilité à des fibres.

Ils ne suggèrent en aucun cas une solution à une transposition à l'échelle industrielle d'un procédé qui permettrait de traiter des fibres à une vitesse suffisante d'un point de vue économique.

En effet, pour qu'une technique soit économiquement satisfaisante, il faut que la durée de vie des espèces actives (excitées) et le volume qu'elles occupent soit suffisante pour permettre l'action d'un agent de traitement tel qu'un monomère ou un pré-polymère à des vitesses suffisamment élevées. De plus, il convient d'éviter une destruction des fibres ou du dépôt formé par polymérisation du monomère.

#### Buts de l'invention

La présente invention vise à fournir un procédé qui permet le dépôt de films de gainage par traitement de surface de fibres textiles afin de leur conférer des propriétés particulières, notamment anti-salissures tout en évitant les inconvénients de l'art antérieur.

Un autre but vise à fournir un procédé qui peut être appliqué à une échelle industrielle.

Un autre but complémentaire de la présente invention est d'effectuer un dépôt homogène sur la surface des fibres.

La présente invention vise également à fournir un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé, en particulier elle vise à fournir un dispositif de traitement en continu de fils constitués de fibres textiles.

D'autres buts et avantages apparaîtront dans la description qui suit.

#### Eléments caractéristiques de l'invention

Le procédé selon la présente invention consiste à traiter la surface d'une fibre textile par réaction d'un

monomère ou prépolymère pouvant intervenir dans un processus de polymérisation en formant ainsi un gainage adhérent à la surface de la fibre, cette polymérisation étant induite par le passage de la fibre au travers d'un milieu réactionnel  
5 constituée de plasma froid en écoulement et de monomère et/ou de prépolymère.

Préalablement à la polymérisation, la fibre subit selon un mode d'exécution préféré un traitement par plasma froid en écoulement en vue d'augmenter ses propriétés  
10 d'adhésion.

Le plasma en écoulement est obtenu par décharge dans un gaz plasmagène de préférence dans l'azote éventuellement dopé, dans un dispositif appelé coupleur constituant une cavité résonnante micro-onde, et connecté à un générateur  
15 micro-onde. Les fréquences de la décharge micro-onde sont de préférence de 433 MHz, de 915 MHz, de 2450 MHz ou de toute autre fréquence industrielle.

Cette cavité résonnante possède un tube central par lequel passe le tube en verre véhiculant le gaz plasmagène et qui présente un "gap" (ouverture) où siège un champ élec-  
20 trique important nécessaire à la décharge.

De préférence le gaz plasmagène est un gaz d'azote ( $N_2$ ) éventuellement dopé mais d'autres gaz (Ar, Xe, NO ou  $O_2$ ) peuvent être utilisés.

25 La présence d'oxygène et/ou de vapeur d'eau dans le plasma agissant comme co-facteur de polymérisation en présence de Ne s'est révélée particulièrement avantageuse. Leur injection peut se réaliser en amont de l'injection du monomère ou du prépolymère ou simultanément avec celui-ci.

30 De préférence, le dioxygène ( $O_2$ ) est utilisé à des débits variant de 0,1 à 20% du débit de gaz plasmagène.

Le procédé de traitement de la surface d'une fibre peut s'effectuer en continu pour un matériau constitué de fibres textiles, de préférence sous forme d'un fil.

35 Conviennent tout particulièrement comme monomère ou prépolymère, les dérivés du silicium et de préférence un siloxane ou un silazane.

Le procédé est applicable à la plupart des fibres

synthétiques, semi-synthétiques ou naturelles qu'elles soient traitées ou non, en particulier les fibres constituées en un matériau polymérique organique, de préférence en polyamide, en polypropylène ou en polyester.

5 L'invention porte également sur un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon la description précédente comportant une zone de décharge délocalisée d'un plasma froid en écoulement et un réacteur alimenté en monomères ou en prépolymères dans lesquels circule successivement le fil à  
10 traiter.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture du mode d'exécution préféré de l'invention qui suit.

#### Breve description des figures

- 15 - La figure 1 représente pour les plasmas froids, les températures de translation des particules lourdes et des électrons, en fonction de la pression;
- la figure 2 représente pour un plasma d'azote en écoulement des variations comparées de température de  
20 translation et de vibration;
- la figure 3 représente une vue schématique globale du dispositif selon l'invention;
- la figure 4 représente un coupleur 433 MHz en coupe longitudinale;
- 25 - la figure 5 représente les lignes de champ d'un coupleur 433 MHz;
- la figure 6 représente le schéma électronique équivalent de la cavité 433 MHz et de son couplage.
- la figure 7 représente des valeurs de vitesse de dépôt en  
30 fonction de teneurs croissantes en oxygène dans l'azote servant de gaz plasmagène en présence et en l'absence de vapeur d'eau.

#### Définitions

Il convient de définir précisément un plasma froid  
35 et en particulier un plasma froid en écoulement par rapport aux plasmas thermiques.

Un plasma est défini comme un milieu gazeux ionisé électriquement neutre, contenant donc des ions positifs, des

ions négatifs et des électrons tels que la somme algébrique de leurs charges soit nulle. Il comprend en outre des espèces atomiques ou moléculaires excitées. Expérimentalement, il est obtenu en soumettant un gaz pur ou un mélange gazeux à une  
5 excitation externe, qui d'une manière quasi-générale est électrique.

On distingue les plasmas thermiques et les plasmas froids.

Les plasmas thermiques sont obtenus à des pressions  
10 supérieures à 100 mb, en général, par injection massive d'énergie électrique (i.e. torche à plasma) et sont à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que l'énergie cinétique de chacune des particules peut être mise sous la forme:

$$\epsilon_c = 3/2 kT$$

15 où  $k$  = constante de Boltzmann  
 $T$  = coefficient définissant la température dans le cas de l'équilibre thermodynamique.

Le coefficient  $T$  est tel que la température d'équilibre est la même pour toutes les particules. Ceci est également  
20 vrai pour la température électronique, et dans le cas de molécules ou ions moléculaires, pour les températures de vibration ou de rotation qui peuvent être déterminées grâce à des expériences de spectroscopie et qui sont notées respectivement:  $T_{elec}$ ,  $T_v$  et  $T_r$ .

25 Parmi les plasmas froids, deux catégories peuvent être distinguées:

a) Les plasmas froids proprement dits qui sont toujours des gaz à ionisation partielle, à des pressions inférieures à 100 mb. Ils sont obtenus dans une décharge électrique et industriellement on utilise actuellement des décharges hautes  
30 fréquences (13,56 MHz) ou micro-ondes (2450 MHz ou 433 MHz, en France - 915 MHz en Grande-Bretagne et aux USA). Il est à remarquer que l'on peut les observer dans le champ électrique et, surtout, dans les systèmes dynamiques en milieu non  
35 électrique, mais au voisinage de celui-ci.

Dans la pratique, ces plasmas sont obtenus pour des pressions comprises entre  $10^{-2}$  et 2 mB.

La figure 1 caractérise, en fonction de la



pression, les températures de translation  $T_g$  des particules lourdes (atomes, molécules, ions) et  $T_e$  des électrons.

Ce schéma indique que sous une pression faible la température du gaz (translation des particules lourdes) reste relativement faible: la température ambiante pour  $p < 10^{-1}$  mb est de l'ordre de 10.000 K et de l'ordre de 1000 K pour  $p = 1$  mb tandis que la température, et donc l'énergie cinétique des électrons, est beaucoup plus élevée.

b) Les plasmas froids en écoulement

10 Ce milieu réactif est obtenu par extraction des espèces excitées, atomiques ou ioniques du plasma précédent après détente, en régime dynamique, dans une enceinte en dehors du champ électrique.

15 Du point de vue linguistique, le terme plasma est contesté, en particulier pour un tel milieu réactif était jadis connu sous le nom de "gaz atomique", terme tout à fait impropre sauf dans le cas de l'hydrogène. D'autre part, le mot "remote plasma" est apparu dans la littérature scientifique anglo-américaine. Le terme français tout à fait correct  
20 doit être plasma post-décharge en écoulement ou plus simplement plasma différé.

Ce milieu réactif est caractérisé par le fait qu':  
1) Il est obtenu, en écoulement, par extraction des espèces actives d'une décharge dans un gaz comprenant des molécules.  
25 Il convient de souligner que cette propriété n'est pas tout à fait générale et qu'un gaz monoatomique peut donner un plasma différé par formation de molécules excimères accompagnant les états atomiques excités métastables.  
2) Il ne contient pas d'ions ou d'électrons en quantité  
30 appréciable et est composé:  
d'atomes libres - en général à l'état fondamental, dont la réactivité tient au caractère radicalaire.

Exemple:  $H(^2S)$  monoradical libre

$O(^3P)$  diradical libre

35  $N(^4S)$  triradical libre

- d'espèces moléculaires diatomiques électronique-  
ment ou vibrationnellement excitées à durée de  
relaxation relativement longue.

Exemple: diazote:  $N_2$   $^1\Sigma_v$  état fondamental vibrationnellement excité  
 $N_2$   $^3\Sigma$  premier état triplet à caractère de diradical

5            dioxygène:  $O_2(^1\Sigma)$  et  $O_2(^1\Delta)$  états métastables chimiquement réactif du dioxygène.

3) Il est caractérisé par un non équilibre thermodynamique important qui peut être quantifié de la manière suivante :  
 Si on appelle:

10             $T_g$  la température de translation des atomes et molécules voisin de la température ambiante,

$T_D$  la température de dissociation en atomes de la molécule

$T_v$  la température de vibration,

15             $T_{elec}$  la température de l'excitation électronique de molécule diatomique,

les valeurs de  $T_D$ ,  $T_v$ ,  $T_{elec}$  sont très élevées et variables suivant le système envisagé; elles diminuent avec la pression du fait des relaxations par collisions.

20            A titre d'exemple, la courbe représentée à la figure 2 indique les variations comparées de température de translation et de vibration pour un plasma d'azote.

Les plasmas post-décharges sont obtenus principalement avec des gaz diatomiques homonucléaires:

25            -  $O_2$  (espèces actives:  $O(^3P)$ ,  $O_2(^1\Delta)$ ,  $O_2(^1\Sigma)$ )

-  $N_2$  (espèces actives:  $N(^4S)$ ,  $N_2(^1\Sigma)_v$  excité,  $N_2(^3\Sigma)$ )

Il convient de noter que la mécanistique particulière des plasmas d'azote leur permet d'avoir une "durée de vie" et une extension en volume beaucoup plus importantes que celles de l'oxygène par exemple. Par ailleurs, il faut également noter l'existence d'autres gaz plasmagènes intéressants:  
 30             $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$ ...

Enfin, les propriétés d'un plasma peuvent être orientées par un agent dopant par exemple le  $NF_3$ , le  $CF_4$ , les gaz halogènes et surtout dans le cas du plasma post-décharge d'azote, le  $NH_3$ .

Enfin, le plasma différé d'azote possède une viscosité très faible qui rend possible son action pour tout type

de géométrie.

En résumé, on peut différencier le plasma de décharge et le plasma post-décharge de la manière suivante:

5 Plasma de décharge, effet primaire: bombardement par des électrons rapides. Les oxydations observées expérimentalement ont pour origine l'action de l'oxygène atomique ou moléculaire sur les radicaux libres créés en surface du substrat plastique par le bombardement des électrons.

Pression de travail: < 1 mb

10 Viscosité du plasma: élevée.

Plasma post-décharge, effet primaire: réactions radicalaires de surface d'atomes libres ou de molécules excitées créant une fonctionnalisation de la surface du substrat.

Pression de travail: < 50 mb (plasma d'azote)

15 Viscosité du plasma: faible

Extension en volume: importante (plasma d'azote).

Description d'un mode d'exécution préféré de l'invention

La présente invention recouvre deux processus distincts. Ils sont de préférence successifs selon cette

20 forme d'exécution préférée:

1°) Le premier processus qui consiste en un passage de la fibre dans un plasma froid d'azote en écoulement a pour objet d'augmenter la mouillabilité et par conséquent les propriétés adhésives de la fibre.

25 2°) Le second processus est relatif à la création d'un dépôt polymérique sous forme de gainage sur la fibre. Cette polymérisation est induite par les espèces actives (radicalaires ou non) du plasma froid d'azote en écoulement.

Le plasma froid en écoulement, généré à 433 MHz

30 présente trois régimes:

- le régime de décharge localisée au coupleur (4),
- le régime de décharge délocalisée (14),
- le régime de post-décharge (25).

Un dispositif convenant pour la mise en oeuvre du

35 procédé selon l'invention est représenté à la figure 3.

Dans ce dispositif, il s'agit de traiter en continu un fil constitué de fibres textiles, de préférence en polyamide.

Des fibres en toute autre matière organique polymérique en particulier en polypropylène ou en polyester conviennent également à cette application.

Le fil 1 est introduit à partir d'une bobine d'entrée 20 dans le dispositif maintenu sous vide partiel par l'intermédiaire d'un joint 6 constitué d'une colonne de mercure en U de 760 mm de haut.

Le fil est ensuite essuyé par un essuyeur 7 et amené dans la zone de décharge délocalisée 14 d'un plasma froid en écoulement.

Le gaz plasmagène 2 est constitué d'azote éventuellement dopé par de l'oxygène ou par des gaz rares.

Le gaz est détendu et aspiré à l'aide d'une pompe. Le débit du gaz est réglé par débitmètre. Le gaz plasmagène 2 est ainsi introduit dans un tube à décharge en pyrex traversant la cavité résonnante formant le coupleur 4. La décharge est produite par transfert d'énergie fournie par le générateur 5 micro-onde au gaz plasmagène. Il se produit dans ce cas des zones de décharge délocalisée 14 en aval de la cavité.

Le fil 1 après passage dans ces zones de décharge délocalisée 14 d'un plasma froid en écoulement où il subit une augmentation des propriétés de l'adhérence est ensuite amené dans le réacteur 13.

On injecte dans ce réacteur 13 par la buse d'injection des monomères ou prépolymères à l'état gazeux.

Préalablement, si le monomère ou prépolymère est à l'état liquide dans des conditions normales de température et de pression, on chauffe le monomère contenu dans un réservoir 3 dans un évaporateur 8 entouré d'un cordon chauffant 17, régulé par un rhéostat 16. Un condenseur 18 peut recueillir le monomère condensé.

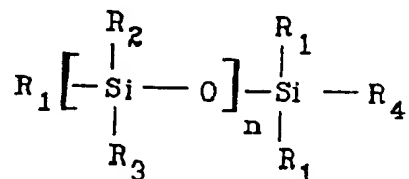
Le fil circule dans une partie rétrécie 15 du réacteur 13 où se produit la polymérisation du monomère ou du prépolymère en formant un gainage adhérent à la surface du fil 1.

Le fil ressort par un joint d'étanchéité 6' similaire à 6, un essuyeur 7' et est bobiné sur la bobine 21 par

le bobinoir 22.

Un capteur de pression 11 permet de mesurer la pression régnant dans le dispositif.

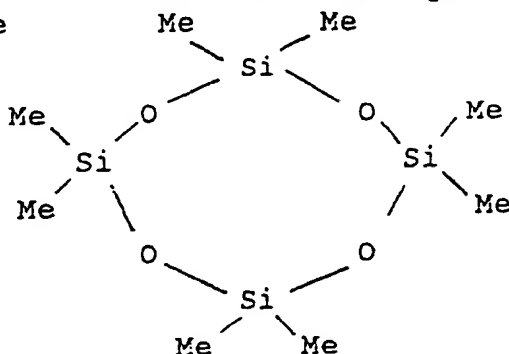
Les monomères utilisés sont de préférence des dérivés du silicium, en particulier des siloxanes de formule générale



15

où  $R_1$  et  $R_4$  sont des groupements aliphatiques  
 $R_2$  est un groupement méthyle, hydroxyle, éthyle ou carboxyle  
 $R_3$  est un groupement méthyle

et  $n$  est compris entre 1 et 40  
ou encore des monomères cycliques tels que l'octaméthyltétracyclosiloxane



25

où Me est le radical méthyle.

Les composés organiques, halogénés, de préférence fluorés conviennent également pour ce traitement.

La polymérisation des monomères qui s'amorce dans la zone de polymérisation 15 permet d'obtenir un film de polymères constituant un gainage adhérent sur la surface des fibres.

Un capteur de pression 11 permet de contrôler la pression qui doit être maintenue à des valeurs voisines de

0,10 mbar.

Le fil 1 passe au travers d'un second système d'étanchéité 6 et est essuyé par un essuyeur 7 avant d'être enroulé sur une bobine de sortie 22 placée sur un bobinoir 21 lui-même entraîné par un moteur.

La figure 4 représente le coupleur 433 MHz plus en détail.

La cavité résonnante 433 MHz constituant le coupleur est de type coaxial et possède un tube central 403 coaxial qui permet le passage du tube de décharge en verre véhiculant le gaz plasmagène. Ce tube central 403 présente une ouverture 404 appelée un "gap" où siège un champ électrique important nécessaire à la décharge. Les lignes de champ de la cavité sont représentées à la figure 5.

Le potentiel du tube central 403 est de 310 V pour une puissance maximum de 400 W et le potentiel de la surface externe 408 de la cavité est à 0 V.

Ce potentiel est déterminé par calcul en l'absence de plasma, en fonction de la géométrie pour la puissance maximale.

Le rapport du rayon de la surface externe 408 au rayon du tube central 403 est également choisi de manière à obtenir un courant de surface maximum dans le plasma.

Un condensateur d'accord 402 est disposé à l'entrée de la cavité. Un bouton à pas fin 401 permet un réglage de la valeur du condensateur 402 permettant ainsi d'accorder la partie réactive du circuit. Un schéma équivalent de la cavité de son couplage est représenté à la figure 6 où

C représente le condensateur d'accord variable,  
30  $C_c$  et  $L_c$  représentent respectivement le condensateur et la self de la cavité,  
 $Z_p$  représente l'impédance du plasma et  
G représente le générateur micro ondes.

Quatre lumières 406 permettent en outre de faire varier la longueur du gap 404 ce qui modifie l'impédance  $Z_c$  du circuit équivalent.

On a également prévu un piège à ondes 405 afin de limiter les pertes d'énergie vers l'extérieur.

Le refroidissement du tube de décharge est assuré par un passage d'air comprimé 407.

### Exemple

L'effet de la présence d'O<sub>2</sub> à des débits variables par rapport au débit du gaz plasmagène N<sub>2</sub> sur le dépôt de tétraméthylidisiloxane (TMDS) a été étudié en recueillant le polymère sur plaque de zinc anhydre et plaque de zinc humide (0,5% HR).

Le rôle présumé du gaz co-agent semble pouvoir être expliqué par l'influence qu'il a sur les vecteurs d'énergie du plasma:

	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N(^4S)$	$\rightarrow$	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^4S)$	(1)
	$N(^4S) + N(^4S)$	$\rightarrow$	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + h\nu$	(2)
	$N(^4S) + O_2(^3\Sigma_g^-)$	$\rightarrow$	$NO(X^2\Pi) + O(^3P)$	(3)
15	$N(^4S) + O(^3P)$	$\rightarrow$	$NO(X^2\Pi)$	(4)

Les réactions (1) et (2) sont compétitives et (2) prépondérante.

La réaction (2) est plus énergétique que (1).

L'inhibition de N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) par O<sub>2</sub> déséquilibre (2) favorisant la recombinaison de N(<sup>4</sup>S) et permet d'obtenir un plasma plus énergétique.

L'augmentation du taux de gaz co-agent tend à désactiver N(<sup>4</sup>S) (équations (3) et (4)) et donc à diminuer la concentration des vecteurs d'énergie dans le plasma.

Un maximum d'énergie peut être obtenu à l'équilibre entre l'inhibition de N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) et la désactivation de N(<sup>4</sup>S).

### TABLEAU I

Le tableau présente les différentes valeurs de vitesse de dépôt obtenues selon le mode d'exécution préféré:

	Débit O <sub>2</sub> slpm	% O <sub>2</sub> %	Pression mB	Vdépôt a) mg/cm <sup>2</sup> /h	Vdépôt b) mg/cm <sup>2</sup> /h
5	0,000	0	4,0	2,90	2,92
	0,015	1	4,0	4,82	4,90
	0,030	2	4,0	6,70	7,65
	0,045	3	4,1	7,20	9,15
	0,060	4	4,1	7,88	10,02
	0,075	5	4,2	7,71	10,65
10	0,090	6	4,2	7,50	12,10
	0,105	7	4,2	6,90	12,40
	0,120	8	4,4	6,10	11,30
	0,135	9	4,4	4,80	9,10
	0,150	10	4,4	4,15	5,80

15 F = 433 MHz Pabs = 360 W  
 Gaz plasmagène = N<sub>2</sub> débit N<sub>2</sub> = 1,5 slpm  
 Gaz monomère = tétraméthylidisiloxane (TMDS)  
 débit = 1,5 cc/h

Gaz co-agent = O<sub>2</sub>  
 20 a) Polymère recueilli sur plaque de zinc anhydre  
 b) Polymère recueilli sur plaque de zinc 0,5% HR

Ces résultats expérimentaux sont repris à la figure  
 7. La courbe supérieure (cercle noir) est celle obtenue sur  
 plaque de zinc humide. La courbe inférieure (carré blanc) est  
 25 obtenue pour le cas d'une plaque de zinc anhydre.



REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement de la surface d'une fibre textile par réaction d'un monomère ou prépolymère pouvant intervenir dans un processus de polymérisation en formant ainsi un gainage adhérent à la surface de la fibre caractérisé en ce que la polymérisation est induite par le passage de la fibre au travers d'un milieu réactionnel constitué de plasma froid en écoulement et de monomère et/ou de prépolymère.
2. Procédé de traitement de la surface d'une fibre selon la revendication 1 caractérisé en ce que, la fibre subit préalablement à la polymérisation, le traitement par plasma froid en écoulement en vue d'augmenter ses propriétés d'adhésion.
3. Procédé de traitement de la surface d'une fibre selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le plasma froid en écoulement est obtenu par décharge micro-onde.
4. Procédé de traitement de la surface d'une fibre selon la revendication 3 caractérisé en ce que la décharge est produite à une fréquence de 433 MHz, ou de 915 MHz ou de 2450 Mhz.
5. Procédé de traitement de la surface d'une fibre selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le gaz plasmagène est un gaz d'azote, éventuellement dopé.
6. Procédé de traitement de la surface d'une fibre selon la revendication 5 caractérisé par l'utilisation de l'oxygène et/ou de la vapeur d'eau comme co-facteur de polymérisation.
7. Procédé de traitement de la surface d'une fibre selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'injection du co-facteur de polymérisation s'effectue en amont de l'injection de monomère ou de prépolymère ou simultanément avec celui-ci.
8. Procédé de traitement de la surface d'une fibre selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le traitement s'effectue en continu pour un matériau constitué de fibres textiles sous forme d'un fil.

9. Procédé de traitement de la surface d'une fibre selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la fibre est constituée en un matériau polymérique organique, notamment en polyamide, en polypropylène ou en polyester.

10. Procédé de traitement de la surface d'une fibre selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le monomère ou prépolymère est un dérivé du silicium, notamment un siloxane ou un silazane.

11. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce qu'il comporte une zone de décharge délocalisée (14) d'un plasma froid en écoulement, et un réacteur (13) alimenté en monomères ou en prépolymères dans lesquels circule successivement le fil à traiter (1).

12. Dispositif selon la revendication 11 caractérisé en ce que le dispositif est maintenu sous vide partiel à l'aide de joints d'étanchéité (6) et (6') constitués de colonnes de mercure en U de 760 mm de haut.

13. Dispositif selon la revendication 11 ou 12 caractérisé en ce que la décharge dans le gaz plasmagène (2) est obtenue dans un coupleur (4) constituant une cavité résonnante reliée à un générateur (5) micro-onde 433 MHz.

14. Dispositif selon la revendication 13 caractérisé en ce que le coupleur micro-onde 433 MHz est constitué d'un tube central (403) coaxial par lequel passe le tube de décharge en verre véhiculant le gaz plasmagène présentant un gap (404) où siège le champ électrique nécessaire à la décharge.

15. Dispositif selon la revendication 14 caractérisé en ce que le coupleur comporte un condensateur d'accord (402) disposé à l'entrée de la cavité et qui est réglé de manière à accorder la partie réactive du circuit.

16. Dispositif selon la revendication 14 ou 15 caractérisé en ce que quatre lumières (406) permettent de faire varier la longueur du gap (404).

17. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 16 caractérisé en ce que le coupleur comporte

un piège à ondes (405) limitant les pertes d'énergie vers l'extérieur.

18. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 17 caractérisé en ce que le tube de décharge est  
5 refroidi par un passage d'air comprimé (407).

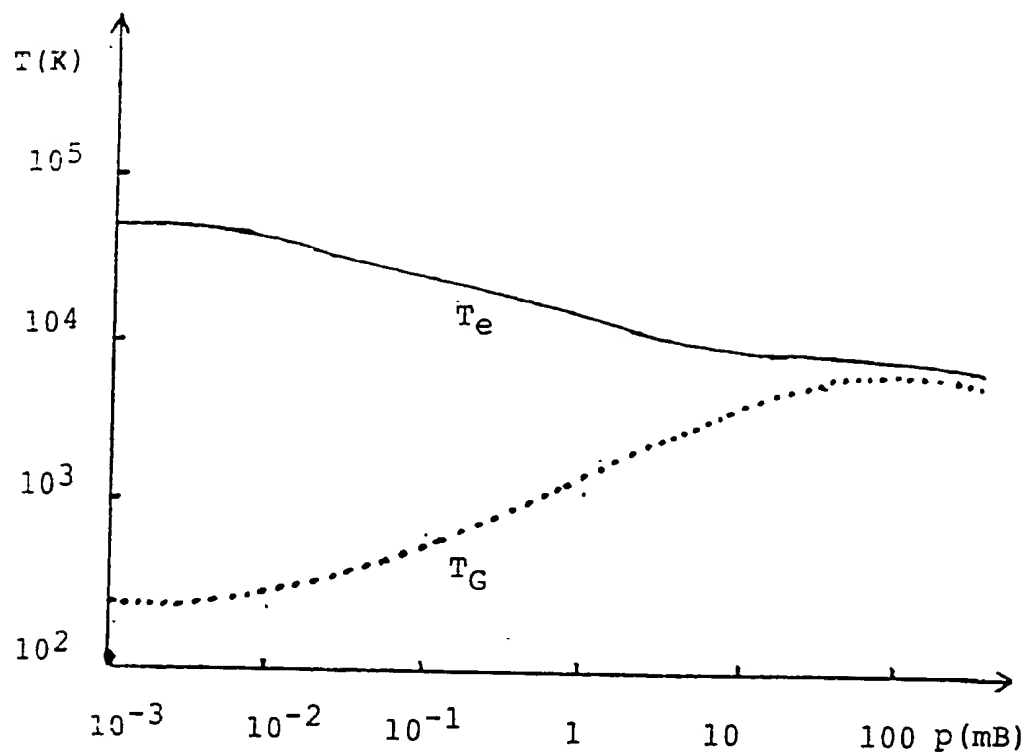


Fig.1

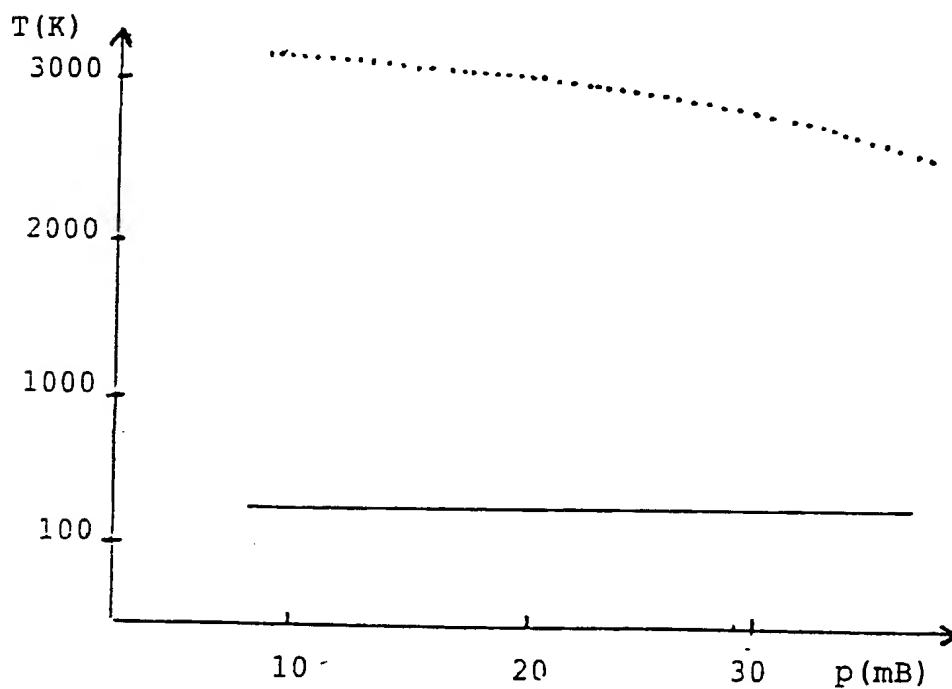


Fig.2

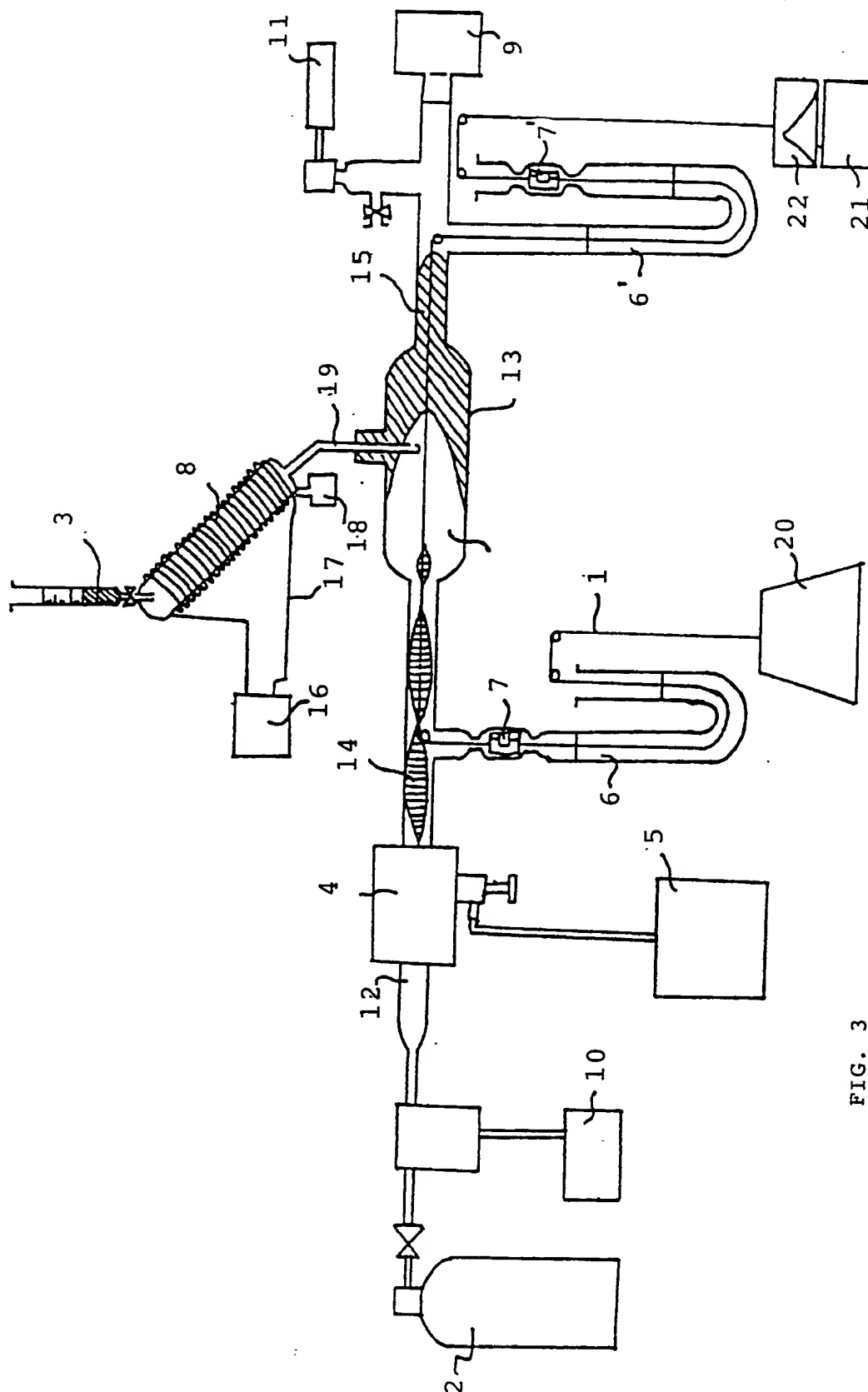


FIG. 3

3/5

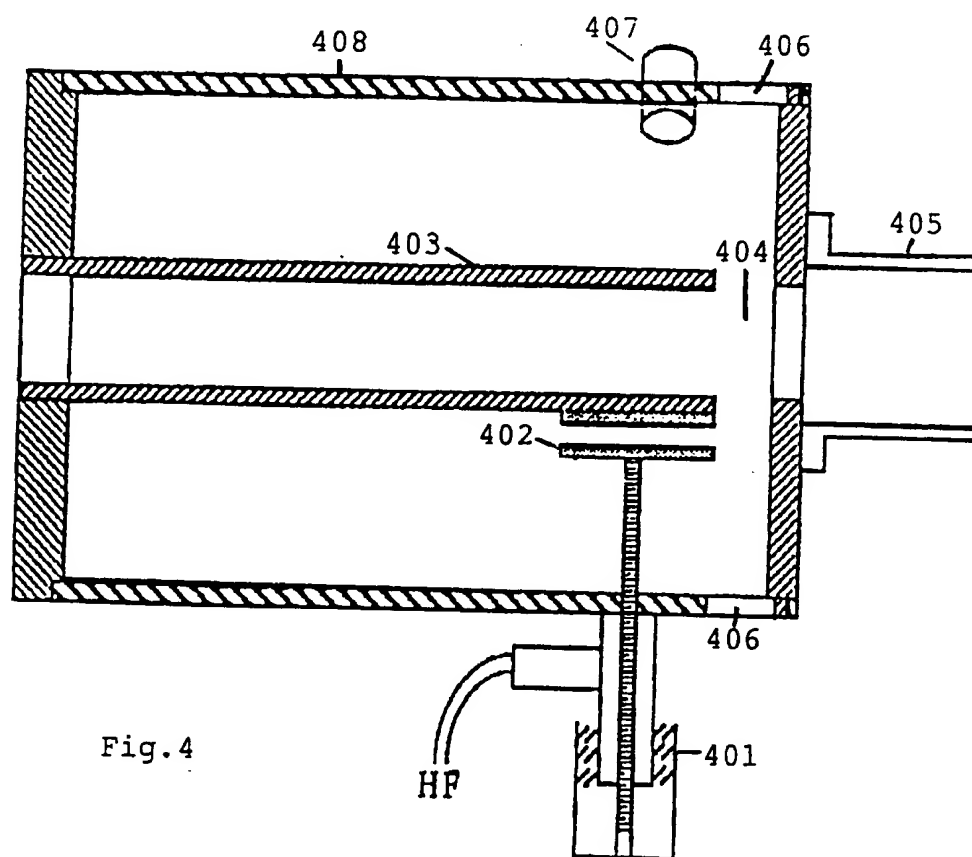


Fig. 4

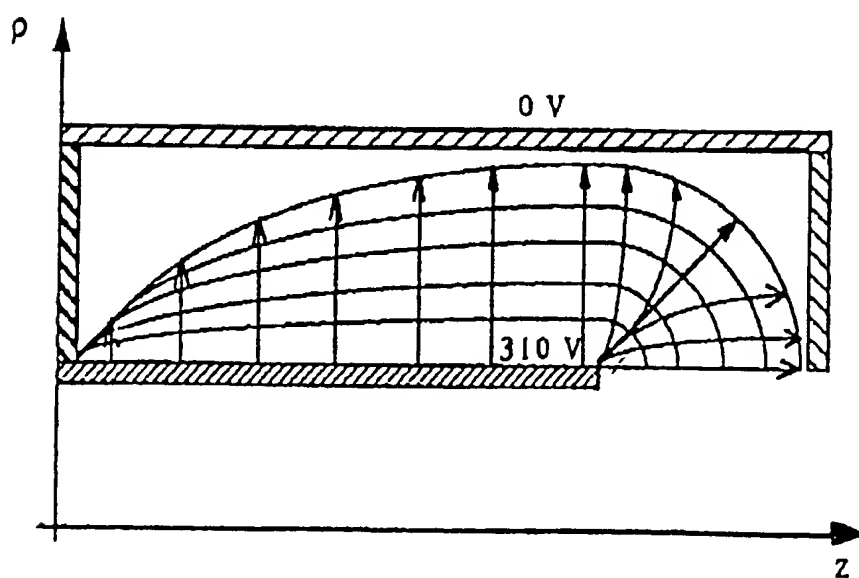


FIG. 5

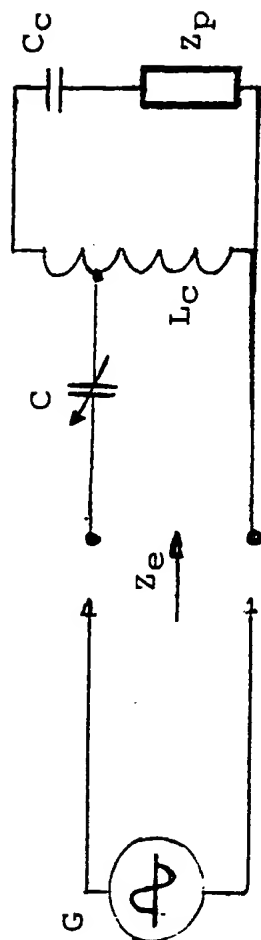


Fig. 6

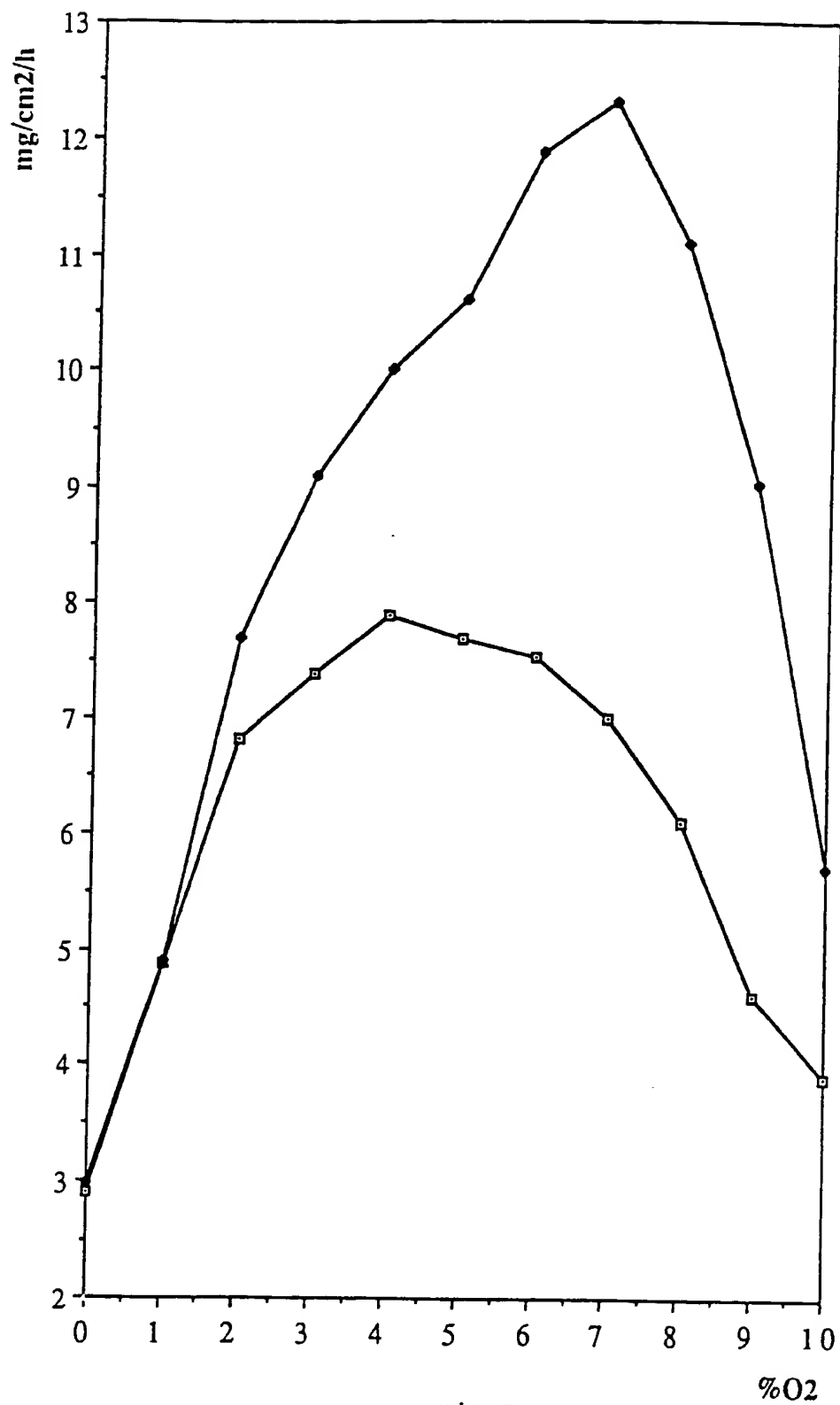


Fig.7

FEUILLE DE REMPLACEMENT



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01488

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. <sup>5</sup> C 23 C 16/50   D 06 M 10/10														
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Minimum Documentation Searched <sup>7</sup></div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; border: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="width: 75%; border: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Int.Cl. <sup>5</sup></td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">D 06 M   C 23 C   H 01 L</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup></div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. <sup>5</sup>	D 06 M   C 23 C   H 01 L								
Classification System	Classification Symbols													
Int.Cl. <sup>5</sup>	D 06 M   C 23 C   H 01 L													
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border: 1px solid black;">Category <sup>9</sup></th> <th style="width: 60%; border: 1px solid black;">Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup></th> <th style="width: 30%; border: 1px solid black;">Relevant to Claim No. <sup>13</sup></th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">US, A, 4870030 (MARKUNAS ET AL.) 26 September 1989, see the whole document</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">IEEE Electron Device Letters, Vol. EDL-8, No. 9, September 1987, (New York, US), M.M. Moslehi et al.: "Formation of MOS gates by rapid thermal/microwave remote-plasma multipro- cessing", pages 421-424, see the whole article</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">EP, A, 0068775 (TORAY) 5 January 1983, see the whole document</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,4-7</td> </tr> </table>			Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>	A	US, A, 4870030 (MARKUNAS ET AL.) 26 September 1989, see the whole document	1	A	IEEE Electron Device Letters, Vol. EDL-8, No. 9, September 1987, (New York, US), M.M. Moslehi et al.: "Formation of MOS gates by rapid thermal/microwave remote-plasma multipro- cessing", pages 421-424, see the whole article	1	A	EP, A, 0068775 (TORAY) 5 January 1983, see the whole document	1,4-7
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>												
A	US, A, 4870030 (MARKUNAS ET AL.) 26 September 1989, see the whole document	1												
A	IEEE Electron Device Letters, Vol. EDL-8, No. 9, September 1987, (New York, US), M.M. Moslehi et al.: "Formation of MOS gates by rapid thermal/microwave remote-plasma multipro- cessing", pages 421-424, see the whole article	1												
A	EP, A, 0068775 (TORAY) 5 January 1983, see the whole document	1,4-7												
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"d" document member of the same patent family</p> </div> </div>														
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;">           Date of the Actual Completion of the International Search   <b>27 September 1991 (27.09.91)</b> </td> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;">           Date of Mailing of this International Search Report   <b>24 October 1991 (24.10.91)</b> </td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">           International Searching Authority   <b>EUROPEAN PATENT OFFICE</b> </td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">           Signature of Authorized Officer         </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search  <b>27 September 1991 (27.09.91)</b>	Date of Mailing of this International Search Report  <b>24 October 1991 (24.10.91)</b>	International Searching Authority  <b>EUROPEAN PATENT OFFICE</b>	Signature of Authorized Officer								
Date of the Actual Completion of the International Search  <b>27 September 1991 (27.09.91)</b>	Date of Mailing of this International Search Report  <b>24 October 1991 (24.10.91)</b>													
International Searching Authority  <b>EUROPEAN PATENT OFFICE</b>	Signature of Authorized Officer													

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9101488  
SA 50063

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 17/10/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4870030	26-09-89	US-A- 5018479	28-05-91
EP-A- 0068775	05-01-83	JP-C- 1409210	24-11-87
		JP-A- 58004808	12-01-83
		JP-B- 60037225	24-08-85
		CA-A- 1172601	14-08-84
		US-A- 4400424	23-08-83

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP 91/01488

## I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

Int.C1.5                      C 23 C 16/50                      D 06 M 10/10

## II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée<sup>8</sup>

Système de classification

Symboles de classification

Int.C1.5

D 06 M

C 23 C

H 01 L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté<sup>9</sup>

## III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS<sup>10</sup>

Catégorie <sup>o</sup>	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, <sup>2</sup> des passages pertinents <sup>13</sup>	No. des revendications visées <sup>14</sup>
A	US,A,4870030 (MARKUNAS et al.) 26 septembre 1989, voir le document en entier ---	1
A	IEEE Electron Device Letters, vol. EDL-8, no. 9, septembre 1987, (New York, US), M.M. Moslehi et al.: "Formation of MOS gates by rapid thermal/microwave remote-plasma multiprocessing", pages 421-424, voir l'article en entier ---	1
A	EP,A,0068775 (TORAY) 5 janvier 1983, voir le document en entier -----	1,4-7

<sup>o</sup> Catégories spéciales de documents cités: <sup>11</sup>

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive ---
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.
- "A" document qui fait partie de la même famille de brevets

## IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27-09-1991

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24.10.91

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

*D. Frank*

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

EP 9101488

SA 50063

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17/10/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 4870030	26-09-89	US-A- 5018479	28-05-91
EP-A- 0068775	05-01-83	JP-C- 1409210	24-11-87
		JP-A- 58004808	12-01-83
		JP-B- 60037225	24-08-85
		CA-A- 1172601	14-08-84
		US-A- 4400424	23-08-83